

NEW PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

HAMA, et al.

Group Art Unit: Unknown

Application No.: Unknown

Examiner: Unknown

Filed: November 17, 2003

Attorney Dkt. No.: 101175-00038

For: ELECTRODE STRUCTURE FOR POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL
AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Date: November 17, 2003

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

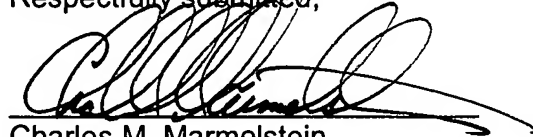
Foreign Application Nos. 2002-333566 and 2002-334302, filed November 18, 2002, in Japan.

In support of this claim, certified copies of said original foreign applications are filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these documents.

Please charge any fee deficiency or credit any overpayment with respect to this paper to Deposit Account No. 01-2300.

Respectfully submitted,



Charles M. Marmelstein
Registration No. 25,895

Customer No. 004372
ARENT FOX KINTNER PLOTKIN & KAHN, PLLC
1050 Connecticut Avenue, N.W.,
Suite 400
Washington, D.C. 20036-5339
Tel: (202) 857-6000
Fax: (202) 638-4810
CMM:cam

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 1 8 日
Date of Application:

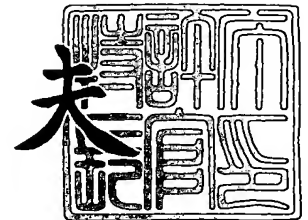
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 3 3 5 6 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 3 3 5 6 6]

出 願 人 本 田 技 研 工 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 0 8 7 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 PSF63351HT

【提出日】 平成14年11月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/02

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研
 究所内

 【氏名】 濱 雄一郎

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研
 究所内

 【氏名】 井口 勝

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研
 究所内

 【氏名】 矢野 順一

【特許出願人】

 【識別番号】 000005326

 【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100077805

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 佐藤 辰彦

【選任した代理人】

 【識別番号】 100077665

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 千葉 剛宏

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015174

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711295

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】

固体高分子型燃料電池用電極構造体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スルホン化ポリアリーレン系ポリマーの溶液から高分子電解質膜を形成する工程と、

白金粒子を炭素粒子に担持させた触媒粒子と高分子電解質とを含む触媒ペーストをシート状支持体上に塗布し、乾燥させて、電極触媒層を形成する工程と、

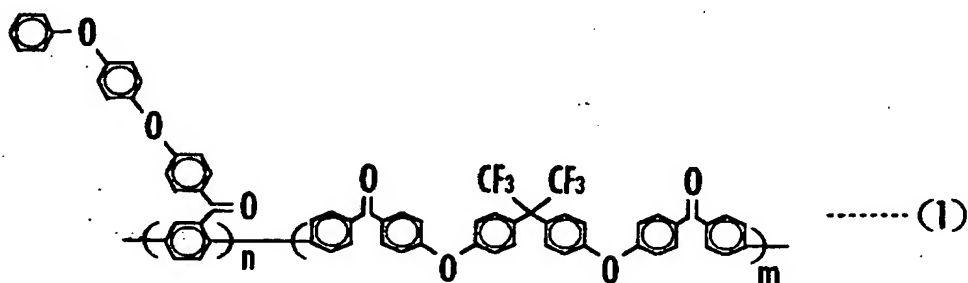
該高分子電解質膜の両面に該電極触媒層を熱転写して接合する工程とを備える固体高分子型燃料電池用電極構造体の製造方法において、

膜全体の 0.5 重量%以下の範囲の溶媒を含む高分子電解質膜に、前記電極触媒層を熱転写して接合することを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極構造体の製造方法。

【請求項 2】

前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーは、式 (1) で表される共重合体のスルホン化物であることを特徴とする請求項 1 記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体の製造方法。

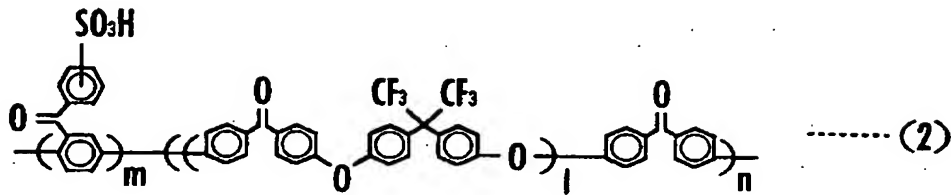
【化 1】



【請求項 3】

前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーは、式 (2) で表される共重合体であることを特徴とする請求項 1 記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体の製造方法。

【化 2】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体高分子型燃料電池に用いられる電極構造体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

石油資源が枯渇化する一方、化石燃料の消費による地球温暖化等の環境問題が深刻化している。そこで、二酸化炭素の発生を伴わないクリーンな電動機用電力源として燃料電池が注目されて広範に開発され、一部では実用化され始めている。前記燃料電池を自動車等に搭載する場合には、高電圧と大電流とが得やすいことから、高分子電解質膜を用いる固体高分子型燃料電池が好適に用いられる。

【0003】

前記固体高分子型燃料電池に用いる電極構造体として、白金等の触媒がカーボンブラック等の触媒担体に担持されイオン導伝性高分子バインダーにより一体化されることにより形成されている一対の電極触媒層を備え、両電極触媒層の間にイオン導伝可能な高分子電解質膜を挟持すると共に、各電極触媒層の上に、拡散層を積層したものが知られている。前記電極構造体は、さらに各電極触媒層の上に、ガス通路を兼ねたセパレータを積層することにより、固体高分子型燃料電池を構成する。

【0004】

前記固体高分子型燃料電池では、一方の電極触媒層を燃料極として前記拡散層を介して水素、メタノール等の還元性ガスを導入し、他方の電極触媒層を酸素極として前記拡散層を介して空気、酸素等の酸化性ガスを導入する。このようにす

ると、燃料極側では、前記電極触媒層に含まれる触媒の作用により、前記還元性ガスからプロトンが生成し、前記プロトンは前記高分子電解質膜を介して、前記酸素極側の電極触媒層に移動する。そして、前記プロトンは、前記酸素極側の電極触媒層で、前記電極触媒層に含まれる触媒の作用により、該酸素極に導入される前記酸化性ガスと反応して水を生成する。従って、前記燃料極と酸素極とを導線により接続することにより電流を取り出すことができる。

【0005】

従来、前記電極構造体は、例えば次のようにして製造されている（例えば特許文献1参照。）。まず、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名））、スルホン化ポリアリーレン系ポリマー等の高分子電解質を、N-メチルピロリドン等の溶媒に溶解して、高分子電解質溶液を調製する。次に、前記高分子電解質溶液から、キャスト法により高分子電解質膜を形成する。

【0006】

一方、白金粒子を炭素粒子に担持させた触媒粒子を、前記高分子電解質溶液に分散させて、該触媒粒子と高分子電解質とを含む触媒ペーストを調製する。そして、前記触媒ペーストを、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のシート状支持体上に塗布し、乾燥させることにより、電極触媒層を形成する。

【0007】

次に、前記高分子電解質膜の両面を前記電極触媒層で挟持し、80～160℃の範囲の温度に保持することにより、前記高分子電解質膜と、前記電極触媒層に含まれる高分子電解質とを軟化させた上で、1～10MPaの範囲の面圧を掛け、1～60分間この状態を保持する。この結果、前記電極触媒層が、前記ポリエチレンテレフタレートフィルムから、前記高分子電解質膜側に転写され、該高分子電解質膜と熱圧着により接合される。

【0008】

次に、両側の電極触媒層を拡散層で挟持して、ホットプレスすることにより、各電極触媒層に拡散層が接合され、電極構造体を形成することができる。

【0009】

しかしながら、前記従来の製造方法で製造された前記電極構造体は、寸法の変化が大きいという不都合がある。

【0010】

【特許文献1】

特許第2991377号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる不都合を解消して、優れた寸法安定性を備える電極構造体を得ることができる製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記従来の製造方法で製造された前記電極構造体から固体高分子型燃料電池を形成したときに、寸法の変化が大きくなる理由について、鋭意検討した。この結果、従来の製造方法では、電極触媒層を熱転写する際に、高分子電解質膜は膜全体の1～30重量%程度の溶媒を含んでおり、転写時の熱により該溶媒が蒸発して、該高分子電解質膜が収縮することを知見した。

【0013】

前記高分子電解質膜は、前記溶媒を含んでいることにより膨潤し、加熱により軟化しやすくなるので、電極触媒層との熱圧着が容易になる。前記高分子電解質膜はキャスト法により成膜された後、オープン等により乾燥して、前記範囲の溶媒を含むようにされている。あるいは、前記高分子電解質膜は、前記オープン等による乾燥後、エタノールまたはメタノール等の溶媒に浸漬し、または前記溶媒を吹き付けることにより、前記範囲の溶媒を含むようにされている。

【0014】

本発明者らは、前記知見に基づいてさらに検討を重ねた。この結果、前記高分子電解質膜に含まれる溶媒の量を所定の範囲以下に低減することにより、電極触媒層の熱転写時に該高分子電解質膜の収縮を抑制して、優れた寸法安定性を得ることができることを見出し、本発明を完成した。

【0015】

そこで、本発明の電極構造体の製造方法は、スルホン化ポリアリーレン系ポリマーの溶液から高分子電解質膜を形成する工程と、白金粒子を炭素粒子に担持させた触媒粒子と高分子電解質とを含む触媒ペーストをシート状支持体上に塗布し、乾燥させて、電極触媒層を形成する工程と、該高分子電解質膜の両面に該電極触媒層を熱転写して接合する工程とを備える固体高分子型燃料電池用電極構造体の製造方法において、膜全体の0.5重量%以下の範囲の溶媒を含む高分子電解質膜に、前記電極触媒層を熱転写して接合することを特徴とする。

【0016】

本発明の製造方法によれば、前記高分子電解質膜は、前記電極触媒層が熱転写される工程では、溶媒の含有量が膜全体の0.5重量%以下の範囲とされている。従って、本発明の製造方法で得られた電極構造体は、前記電極触媒層を熱転写する際に、前記高分子電解質膜から蒸発する溶媒の量が極めて少なく、該高分子電解質膜の収縮を抑制して、優れた寸法安定性を得ることができる。

【0017】

前記電極触媒層が熱転写される工程で、前記高分子電解質膜に含まれる溶媒の量が膜全体の0.5重量%を超えていると、該高分子電解質膜から該溶媒が蒸発することによる該高分子電解質膜の収縮を抑制することができない。

【0018】

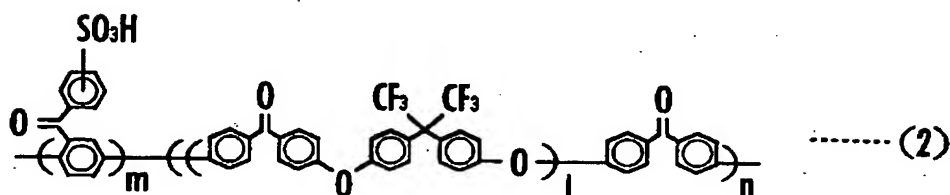
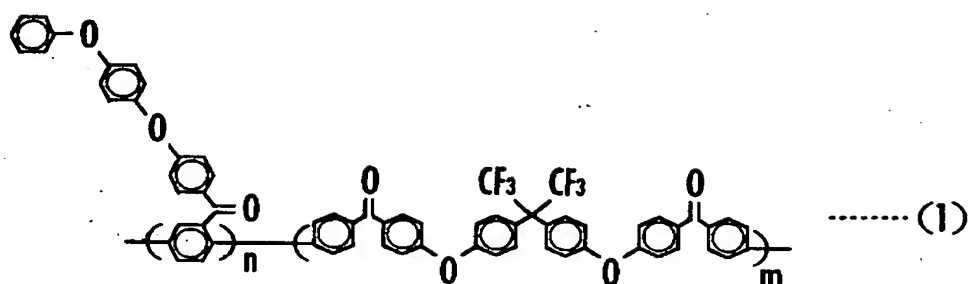
また、固体高分子型燃料電池では、前記電極構造体から固体高分子型燃料電池を形成したのち、該電池を実際に運転することにより、前記高分子電解質膜に含有されている前記溶媒を排出して、電位を一定にする処理（エージング）を行う必要がある。ここで、本発明の製造方法により得られた電極構造体は、前述のように前記高分子電解質膜に含有されている前記溶媒の量が、膜全体の0.5重量%以下と、格段に低減されているので、固体高分子型燃料電池を形成したときに前記エージングに要する時間を大幅に短縮することができる。

【0019】

本発明の製造方法は、前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーが、例えば、式（1）で表される共重合体のスルホン化物であるか、式（2）で表される共重合体である場合に、好適に実施することができる。

【0020】

【化3】



【0021】

【発明の実施の形態】

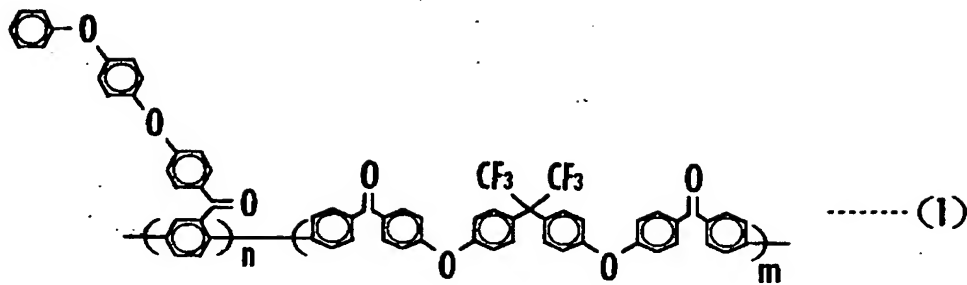
次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。図1は本実施形態の電極構造体の製造方法を模式的に示す製造工程図、図2は高分子電解質膜の溶媒含有量と寸法変化率との関係を示すグラフ、図3は固体高分子型燃料電池のエージングを行ったときの時間と電圧との関係を示すグラフである。

【0022】

本実施形態の製造方法では、まず、式(1)で示されるポリアリーレン系ポリマーに濃硫酸を加えてスルホン化し、スルホン化ポリアリーレン系ポリマーを調製した。

【0023】

【化 4】



【0024】

次に、前記スルホン化ポリアリーレン化合物をN-メチルピロリドンに溶解して高分子電解質溶液を調製して、該高分子電解質溶液からキャスト法により成膜し、オープンにて乾燥することにより、図1(a)示の高分子電解質膜1を形成する。高分子電解質膜1は、乾燥膜厚40 μm であり、膜全体の0.5重量%以下の溶媒を含んでいる。

【0025】

次に、カーボンブラック（ファーネスブラック）に白金粒子を、例えばカーボンブラック：白金粒子＝1：1の重量比で担持させて触媒粒子を調製する。次に、前記触媒粒子をイオン導伝性高分子バインダー溶液としてのパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名））溶液に、例えば触媒粒子：イオン導伝性高分子バインダー＝2：1の重量比で均一に分散させることにより、触媒ペーストを調製する。

【0026】

次に、図1(b)示のポリエチレンテレフタレートフィルム2上に、前記触媒ペーストをスクリーン印刷し、乾燥させて、電極触媒層3を形成する。次に、図1(c)示のように、高分子電解質膜1を一对の電極触媒層3、3で挟持し、ポリエチレンテレフタレートフィルム2上からホットプレスする。

【0027】

前記ホットプレスは、例えば、80～160 $^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で、1～10MPaの範囲の面圧を掛け、1～60分間行う。この結果、電極触媒層3が高分子電解質膜1側に転写され、高分子電解質膜1と接合される。次いで、ポリエチレンテレフタレートフィルム2を剥離すると、図1(d)示のように、高分子電解質

膜 1 を一対の電極触媒層 3, 3 で挟持された構造体 4 が得られる。

【0028】

次に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 粒子とを例えば 1 : 1 の重量比で混合して得られた混合物をエチレングリコールに均一に分散させたスラリーを、図 1 (e) 示のカーボンペーパー 5 の片面に塗布、乾燥させて下地層 6 を形成し、該カーボンペーパー 5 と下地層 6 とからなる拡散層 7 を形成する。

【0029】

次に、図 1 (f) に示すように、構造体 4 を一対の下地層 6, 6 で挟持し、カーボンペーパー 5 上からホットプレスする。前記ホットプレスは、例えば 100 ~ 180℃ の範囲の温度で、10 ~ 100 MPa の範囲の面圧を掛け、1 ~ 60 分間行う。この結果、拡散層 7 が下地層 6 を介して電極触媒層 3 に接合され、構造体 4 が拡散層 7, 7 で挟持された構成を備える電極構造体 8 が得られる。

【0030】

次に、電極触媒層 3 を高分子電解質膜 1 側に熱転写するときの、高分子電解質膜 1 の膜全体に対する溶媒の含有量が、それぞれ 0.1 重量%、0.3 重量%、0.5 重量%、1.0 重量%、5.0 重量%となるようにして、前記構造体 4 を製造した。そして、各構造体 4 から電極構造体 8 を構成したときの寸法変化率を測定した。結果を図 2 に示す。

【0031】

図 3 から、高分子電解質膜 1 の膜全体に対する溶媒の含有量が、それぞれ 0.1 ~ 0.5 重量% の範囲 (実施例) では、電極構造体 8 の寸法変化がないことが明らかである。これに対して、前記溶媒の含有量が 0.5 重量% を超える 1.0 重量%、5.0 重量% の場合 (比較例) には、寸法変化率が大であり、該溶媒の含有量が増えるにつれ、寸法変化率も大きくなることが明らかである。

【0032】

次に、電極触媒層 3 を高分子電解質膜 1 側に熱転写するときの、高分子電解質膜 1 の膜全体に対する溶媒の含有量が 0.5 重量% となるようにして製造した電極構造体 8 から構成した固体高分子型燃料電池 (実施例) と、溶媒の含有量が 5

、0重量%となるようにして製造した電極構造体8から構成した固体高分子型燃料電池（比較例）とを運転し、電位が一定になるまでの時間（エージングに要する時間）を測定した。結果を図3に示す。

【0033】

図3から、前記比較例の固体高分子型燃料電池によれば、電位が一定になるまでに30時間を要するが、前記実施例の固体高分子型燃料電池によれば約11時間に過ぎず、エージングに要する時間が大幅に短縮されることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の電極構造体の製造方法を模式的に示す製造工程図。

【図2】

高分子電解質膜の溶媒含有量と寸法変化率との関係を示すグラフ。

【図3】

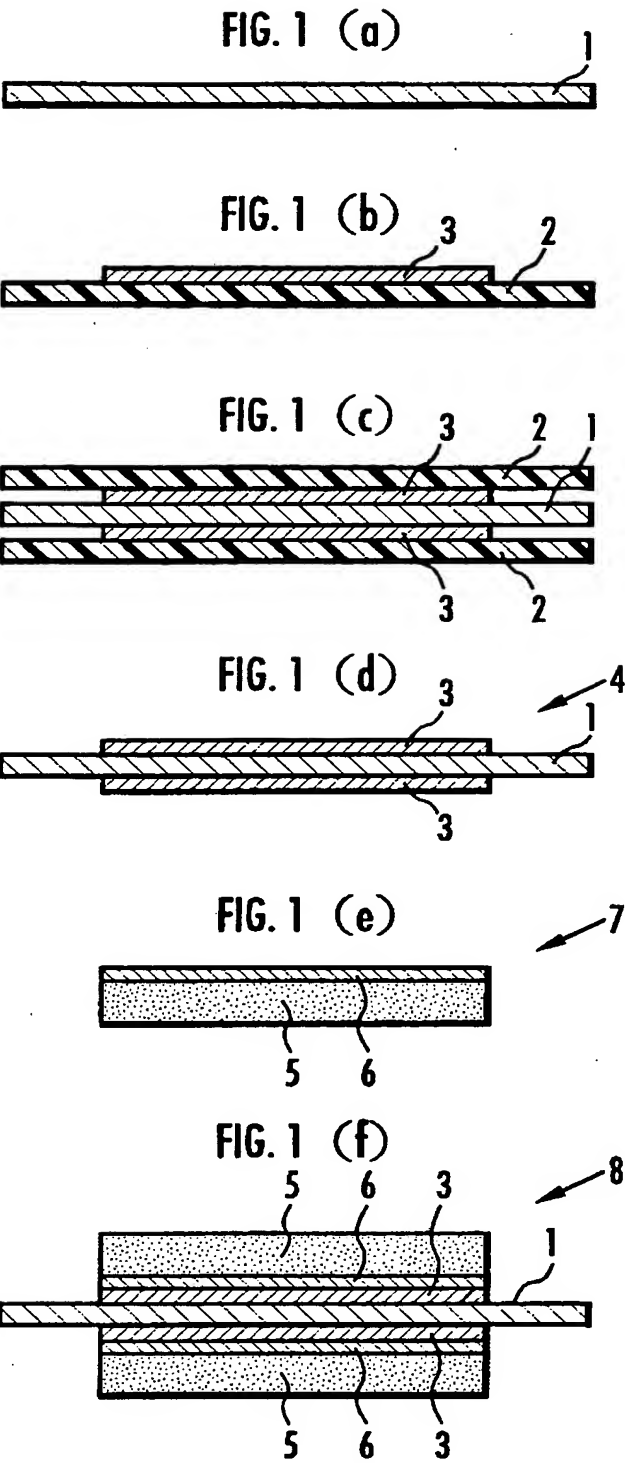
固体高分子型燃料電池のエージングを行ったときの時間と電圧との関係を示すグラフ。

【符号の説明】

1…高分子電解質膜、 2…シート状支持体、 3…電極触媒層、 4…電極構造体。

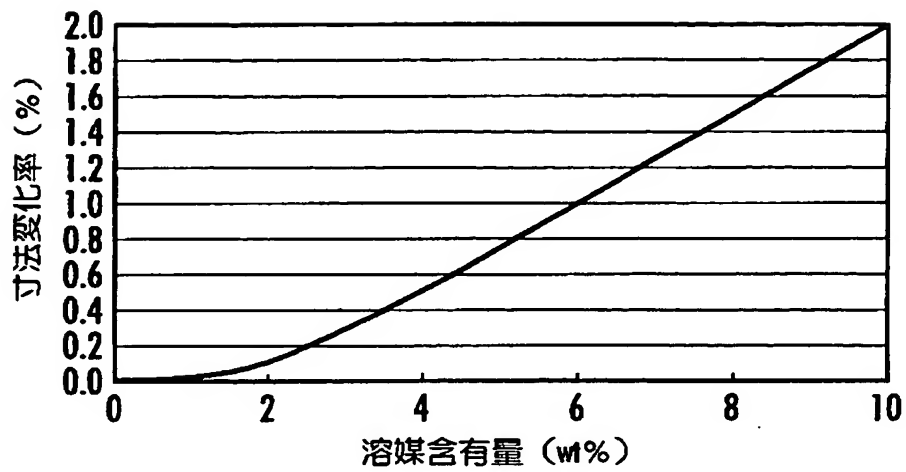
【書類名】 図面

【図 1】



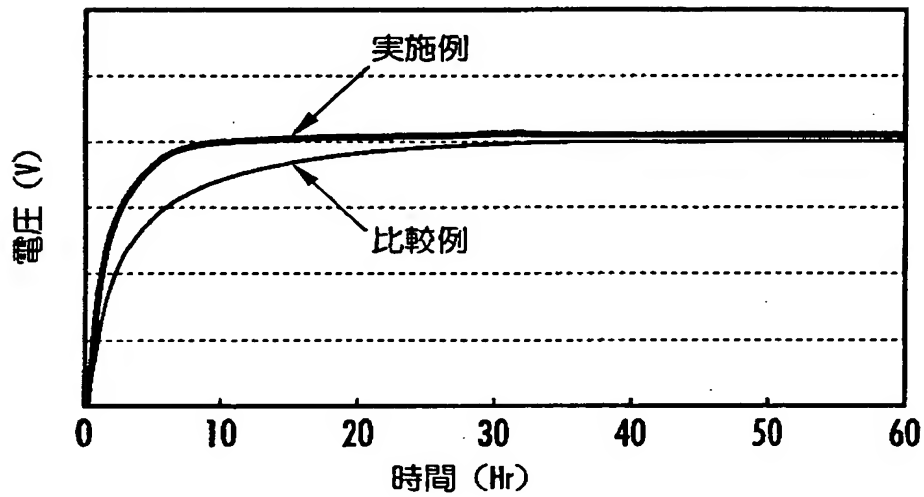
【図 2】

FIG. 2



【図 3】

FIG. 3



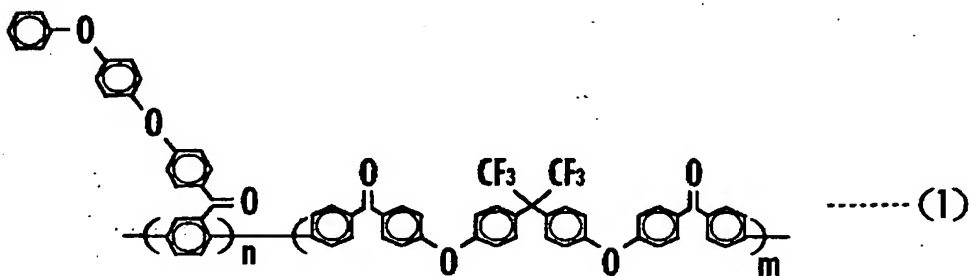
【書類名】 要約書

【要約】

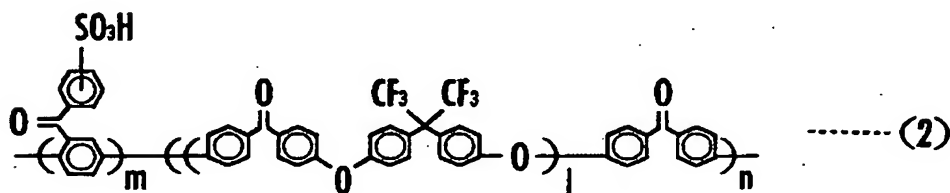
【課題】 固体高分子型燃料電池を形成したときに、優れた寸法安定性を備える電極構造体を得られる製造方法を提供する。

【解決手段】 スルホン化ポリアリーレン系ポリマーの溶液から高分子電解質膜 1 を形成する。白金粒子を炭素粒子に担持させた触媒粒子と高分子電解質とを含む触媒ペーストをシート状支持体 2 上に塗布し、乾燥させて、電極触媒層 3 を形成する。高分子電解質膜 1 の両面に電極触媒層 3, 3 を熱転写して接合する。膜全体の 0.5 重量%以下の範囲の溶媒を含む高分子電解質膜 1 に、前記電極触媒層 3 を熱転写して接合する。前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーが、例えば、式 (1) で表される共重合体のスルホン化物であるか、式 (2) で表される共重合体である。

【化 1】



【化 2】



【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 3 3 5 6 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 3 2 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 9 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号

氏 名

本田技研工業株式会社